

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-099968

(43)Date of publication of application : 16.04.1996

(51)Int.Cl.

C07D303/24

(21)Application number : 06-237867

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 30.09.1994

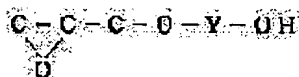
(72)Inventor : INOMA EIJI
AKASE HISASHI
MURAI NOBUYUKI
MURAI HIROYA

(54) PRODUCTION OF (METH)ACRYLATE HAVING EPOXY GROUP

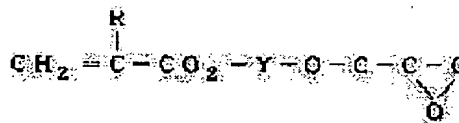
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject compound useful as a modifying agent for coatings or resins by reacting the monoglycidylether of a diol compound with a (meth)acrylic acid lower alkyl ester.

CONSTITUTION: (A) A (meth)acrylic acid lower alkyl ester and (B) a diol monoglycidyl ether of formula I (Y is divalent hydrocarbon which may contain an oxygen atom in the main chain) are subjected to an ester exchange reaction in the presence of an ester exchange catalyst (preferably titanium alkoxide) preferably at 60-120° C to obtain the objective compound of formula II (R is H, methyl). The component B is preferably obtained by subjecting a diol of formula: HO-Y-OH and an epoxyhalohydrin to a ring-opening addition reaction in the presence of a catalyst (preferably boron trifluoride complex), adding a hydrogen halide-removing agent (preferably an alkali(ne earth) metal hydroxide) to the reaction mixture, and subsequently recovering the objective compound from the obtained reaction mixture.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-99968

(43) 公開日 平成8年(1996)4月16日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 7 D 303/24

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平6-237867

(22) 出願日

平成6年(1994)9月30日

(71) 出願人

000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者

猪間 栄治

兵庫県明石市大久保町西脇1180-170

(72) 発明者

赤瀬 寿

兵庫県加古郡播磨町本荘206-1

(72) 発明者

村井 信行

三重県四日市市東邦町一番地 三菱化成株式会社四日市工場内

(72) 発明者

村井 浩也

三重県四日市市東邦町一番地 三菱化成株式会社四日市工場内

(74) 代理人

弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 エポキシ基を有する(メタ)アクリレートの製造方法

(57) 【要約】

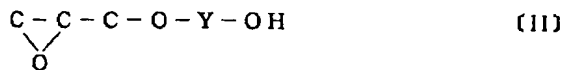
【目的】 グリシジル基を有する(メタ)アクリレート
の有利な製造法を提供する。

【構成】 (メタ)アクリル酸メチルとジオールのモノ
グリシジリエーテルとをエステル交換触媒の存在下に反
応させる。

【特許請求の範囲】

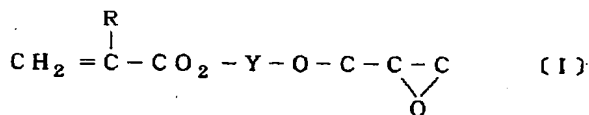
【請求項 1】 (メタ) アクリル酸低級アルキルエステルと、下記一般式〔II〕

【化 1】



(式中、Y は主鎖中に酸素を含んでいてもよい 2 価の炭化水素基を表す) で示されるジオールモノグリシジルエーテルとを、エステル交換触媒の存在下、エステル交換反応させることを特徴とする下記一般式〔I〕

【化 2】



(式中、R は水素原子またはメチル基を表し、Y は前示一般式〔II〕と同じものを表す) で示されるエポキシ基を有する(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項 2】 下記一般式〔III〕

【化 3】 $\text{HO}-\text{Y}-\text{OH}$ (III)

(式中、Y は前示一般式〔II〕と同じものを表す) で示されるジオールとエピハロヒドリンとを触媒の存在下で開環付加反応させ、次いで反応混合物に脱ハロゲン化水素剤を添加して閉環反応させ、得られた反応混合物から上記一般式〔II〕で示されるジオールモノグリシジルエーテルを回収し、これを(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルと、エステル交換触媒の存在下、エステル交換反応させることを特徴とする一般式〔I〕で示されるエポキシ基を有する(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項 3】 一般式〔III〕で表されるジオールとエピハロヒドリンとを脱ハロゲン化水素剤の存在下で反応させ、反応混合物から一般式〔II〕で示されるジオールモノグリシジルエーテルを回収し、これを(メタ)アクリル酸低級アルキルエステルと、エステル交換触媒の存在下、エステル交換反応させることを特徴とする一般式〔I〕で示されるエポキシ基を有する(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項 4】 エステル交換反応の反応混合物に水を添加してエステル交換触媒を失活させたのち、有機溶媒でエポキシ基を有する(メタ)アクリレートを抽出することを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載のエポキシ基を有する(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項 5】 エステル交換触媒が、チタンアルコラート、有機スズ化合物、アルカリ金属またはアルカリ土類

金属の炭酸塩、カルボン酸塩、リン酸塩から選ばれるものであることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のエポキシ基を有する(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項 6】 一般式〔II〕または〔III〕における 2 価の炭化水素基 Y が、炭素数 2~8 のアルキレン基であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のエポキシ基を有する(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項 7】 脱ハロゲン化水素剤がアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物であることを特徴とする請求項 2 ないし 6 のいずれかに記載のエポキシ基を有する(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項 8】 開環付加反応の触媒が 3 フッ化ホウ素錯体であることを特徴とする請求項 2 記載のエポキシ基を有する(メタ)アクリレートの製造方法。

【請求項 9】 エステル交換反応を、60~120℃で行うことを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載のエポキシ基を有する(メタ)アクリレートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、塗料等の原料として有用なエポキシ基を有する(メタ)アクリレート、特に末端にグリシジル基を有する(メタ)アクリレートの製造方法に関する。

【0002】

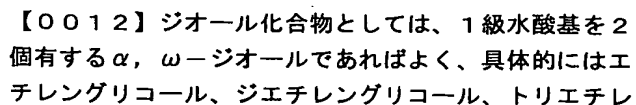
【従来の技術】 2-グリシジルオキシエチルメタクリレート等に代表されるグリシジル基を有する(メタ)アクリレート化合物は、特公昭 48-22169 に示されているように塗料または樹脂改質剤の原料として有用な化合物である。この化合物は、(メタ)アクリロイル基部分でビニル重合を行った後、側鎖のエポキシ基部分で他の官能基と架橋反応を行い、塗膜として有用な性質を発現する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 この化合物の製造法としては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートにエピハロヒドリンを開環付加反応させ、次いで生成した 2-(3'-ハロ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)エチル(メタ)アクリレートをアルカリで閉環する方法が知られている。(Zh. Org. Khim., 11 (8), 1616-19 (1975))

【0004】

【化 4】



ングリコール、ポリエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタジオール、1, 10-デカンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、p-ビス(ヒドロキシメチル)ベンゼン、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等が挙げられる。

【0013】上記の開環付加反応では、通常モノエーテル体に加えてジエーテル体も生成する。反応に用いるジオール化合物の分子量が大きくなると、生成するモノエーテル体とジエーテル体との沸点や溶媒への溶解性などの物性が近似して来るので、両者の分離が困難となる。従って、通常は炭素数2~10のアルキレンジオールないしは、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリ-1, 3-プロパンジオール、ジ-1, 4-ブタンジオール等のアルキレン鎖の中間に酸素を含んでいる炭素数4~10のアルキレンジオールを用いるのが好ましい。特に好ましいのは中間に酸素を含んでもよい炭素数2~8のアルキレンジオールである。

【0014】なお、ジオールに対するエピハロヒドリンの反応比率を小さくしてジエーテル体の生成を抑制する場合には、更に高分子量のポリエチレングリコールやポリテトラメチレンエーテルグリコール等を用いることも可能であるが、その場合でもジオールとしては平均分子量500以下のものを用いるのが好ましい。エピハロヒドリンとしては、エピクロロヒドリン又はエピブromoヒドリンが用いられるが、エピクロロヒドリンが入手が容易なので好んで用いられる。

【0015】反応に供するジオールとエピハロヒドリンの比率は通常モル比で1:1、5~2:1の範囲である。ジオールに対するエピハロヒドリンのモル比が大きいと、ジエーテルの生成が多くなり、逆にモル比が小さいと、未反応ジオールが多量に残存し、いずれの場合も目的物であるモノエーテルの収量が低下し好ましくない。ジオールに対するモノエーテルの収率が最も良いのは、モル比を1:1付近で反応させた場合である。ジオールとエピハロヒドリンの反応は、両者を同時に反応器

に仕込むよりも、先ず反応器にジオールと触媒を混合した液を調製しておき、これにエピハロヒドリンを徐々に添加してゆく方法が好ましい。このようにするとジエーテルの副生を抑制することができ、また反応熱による温度上昇により重合などの副反応が生起するのを抑制することができる。

【0016】触媒としては、酸性触媒、3級アミン、4級アンモニウム塩などを用いることができるが、なかでも3ふつ化ホウ素ジエチルエーテル錯体や4塩化スズなどのルイス酸触媒、特に三フッ化ホウ素エーテル錯体が好ましい。触媒の使用量は、ジオールに対して通常0.1~10モル%である。

【0017】反応温度は-20℃~100℃、好ましくは0~70℃程度で行われる。反応はジオールの融点以上で行なうのが好ましい。反応は、無溶媒でも行ないうるが、炭化水素、エーテル等の反応に不活性な溶媒を用いることもできる。反応温度がジオールの融点よりも低い場合には、溶媒を用いて反応系を液相に維持する。

【0018】反応は通常ジオールとエピハロヒドリンとを混合したのち10分~20時間程度で完了する。反応の完了はガスクロマトグラフィー等でエピハロヒドリンの消失を確認することにより確認できる。この反応で得られる反応混合物には、反応に供するジオールとエピハロヒドリンのモル比にもよるが、通常20~50%程度のモノエーテル(開環してハロアルコール型になっている)、数~40%程度のジエーテル、数~40%程度の未反応ジオールが含まれており、更にこれらに加えて重合物、触媒等も存在している。

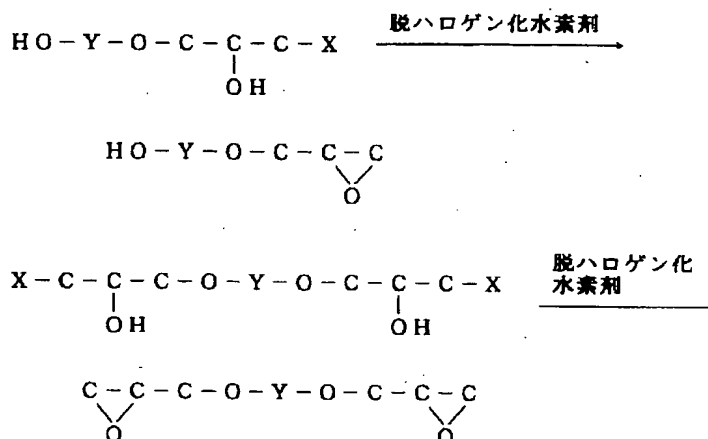
【0019】この反応混合物から直ちにモノエーテルを分離することも可能であるが、通常はこの反応混合物をそのまま脱ハロゲン化水素剤で処理して閉環させてから分離を行う。

工程2: オキシラン環の閉環反応

上記の反応で得たハロアルコールのモノエーテル、ジエーテルを含む反応混合物に、脱ハロゲン化水素剤を添加してオキシラン環の閉環反応をおこなう。

【0020】

【化6】



【0021】脱ハロゲン化水素剤としては強アルカリが好適であり、特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましいが、水酸化バリウム、水酸化カルシウム、水酸化リチウムなど他の水酸化アルカリ、更には弱アルカリの炭酸ナトリウム等も使用することができる。アルカリ化合物は通常は水溶液として、好ましくは10～60%水溶液として反応混合物に添加する。

【0022】添加するアルカリの量は、生成する酸を中和するに必要な量と当量であり、これは前段階でジオールに付加したエピハロヒドリンの量で決まる。具体的には、前段階で反応に使用したエピハロヒドリンの量に対して当量比で0.8～1.1、より好ましくは0.9～1.05倍程度用いられる。

【0023】アルカリの量が少なすぎると閉環反応が十分に進行せず、含ハロゲン化合物が残存して製品の安定性や次工程の操作性に悪影響を与える。逆に多すぎると

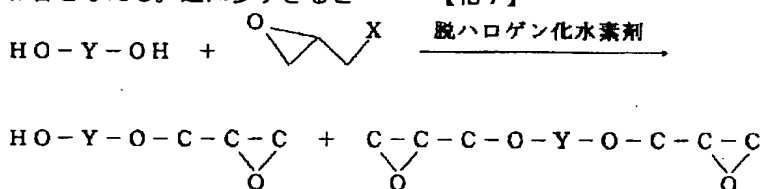
分解反応が進行し、収率、純度ともに低下する。この閉環反応に際しては溶媒の添加は通常は不要であるが、所望ならば溶媒を添加してもよい。反応にともなって、通常はハロゲン化水素のアルカリ塩が析出してくるので、攪拌が必要である。

【0024】反応は発熱反応であるので、通常は冷却しながら、且つ反応温度が上がりすぎないようにアルカリの添加速度を調整して反応させる。好適な反応温度は0～50℃であり、反応温度が高すぎると分解反応をおこしやすい。反応はアルカリの添加終了後10分～5時間程度で完了する。

工程3：ジオールとエピハロヒドリンの直接置換反応
ジオールとエピハロヒドリンは、直接脱ハロゲン化水素剤の存在下で反応させることもできる。

【0025】

【化7】



【0026】この方法は、前述の2段階反応に比べ反応速度が遅く、やや収率が低い、簡便である。この直接置換反応ではジオール、エピハロヒドリン、脱ハロゲン化水素剤としては、前述のものをいずれも用いることができる。脱ハロゲン化水素剤の使用量は、使用するエピハロヒドリンに対し当量比で0.8～1.1程度用いるのが一般的である。反応に際しては溶媒は用いても用いなくてもよい。

【0027】反応方法としては、ジオールとエピハロヒドリンの混合物に、脱ハロゲン化水素剤を添加していく方法が好ましい。これは、反応系内に過剰の脱ハロゲン化水素剤が存在すると、エポキシ基が開裂分解をおこしやすいためである。反応は、0～100℃、好ましくは20～70℃の温度でおこなわれる。低すぎると反応の進行が遅く、逆に高すぎると加水分解などの副反応がお

こりやすい。反応時間は通常2～20時間程度である。反応の進行に伴って、ハロゲン塩が析出するので、攪拌しながら反応をおこなう。

【0028】工程4：モノエーテルとジエーテルとの分離

前述の工程2または3で得られた反応混合物に水と有機溶媒を混合して液-液抽出し未反応ジオール、塩類を水相側に、モノエーテル及びジエーテルを有機相側に回収する。ここで有機溶媒としては、水と相溶性のない溶剤、例えば脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エステル、エーテル、ケトン、アルコールなどを用いることができるが、なかでも塩素系炭化水素、エステル、エーテル、ケトンなどの比較的極性のある溶媒が水からのエーテルの抽出能力が高く好適である。工程2又は3の反応混合物が既に十分な量の有機溶

工程イ：1, 4-ブタンジオールとエピクロロヒドリン

の開環付加反応

1, 4-ブタンジオール 90 g (1 mol)、三フッ化ホウ素エーテル錯体 0.7 g を 500 ml のフラスコに仕込み、窒素シール下、55℃ に昇温した。攪拌下、これにエピクロロヒドリン 92.5 g (1 mol) を 2 時間かけて滴下した。

【0039】滴下終了後さらに 30 分間攪拌してガスクロマトグラフィーでエピクロロヒドリンが消失したことを確認した。1, 4-ブタンジオールの反応率は約 68% であり、1, 4-ブタンジオールに対する反応率はモノエーテル体 47%、ジエーテル体 16% であった。

【0040】工程ロ：エポキシ環の開環反応

前記で得られた反応液を 30℃ に水冷し、攪拌下に 48% NaOH 水溶液 75 g (NaOH 0.9 mol) を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後さらに 30 分間攪拌し、ガスクロマトグラフィーで反応が十分に進行したことを確認し、反応を終了した。

【0041】工程ハ：1, 4-ブタンジオールモノグリシジルエーテルの分離

前記の反応液に水 325 g を加え、ジクロロメタン 150 ml で 4 回抽出し、エーテル体をジクロロメタン層に回収した。ついでジクロロメタン抽出液を水 50 ml で洗浄した。この抽出液からジクロロメタンを留去したのち、5 mmHg の減圧下で 1, 4-ブタンジオールモノグリシジルエーテルを単蒸留により回収した。初留分 5 g を除いた後、留出温度 115℃ ~ 117℃ で 1, 4-ブタンジオールモノグリシジルエーテル 45 g (0.31 mol) を得た。得られたモノグリシジルエーテルの純度は、ガスクロマトグラフィーで分析した結果、1, 4-ブタンジオールモノグリシジルエーテル 96.1%、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル 1.7%、1, 4-ブタンジオール 1.2% であった。

【0042】工程ニ：モノグリシジルエーテルとアクリル酸メチルとのエステル交換反応

前記で得られた 1, 4-ブタンジオールモノグリシジルエーテル 45 g (0.31 mol)、アクリル酸メチル 93.4 g (1.08 mol) 及びチタンテトラ-*n*-ブトキシド 5.3 g (0.016 mol) をウイットマー管をつけたフラスコに仕込み、還流下に生成したメタノールを留去しながら反応を行った。反応温度 92 ~ 97℃ で 5 時間反応させ、1, 4-ブタンジオールモノグリシジルエーテルの転化率が 98% に達したところで反応を終了した。この間、塔頂の留出温度は 57 ~ 78℃ であった。

【0043】反応液を冷却後、100 ml の水を加え、加熱して触媒を加水分解した。蒸留してアクリル酸メチルを水とともに蒸留除去した。塔頂温度が 100℃ に達した時点で蒸留を終えた。得られた濃縮液を冷却後、濾過して析出した触媒分解物を除去した。濾液をジクロロメタン 200 ml で抽出した。ジクロロメタン相を活性

炭で処理したのちジクロロメタンを蒸留除去して、缶残液として、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル 55.3 g (0.28 mol) を得た。

【0044】得られた 4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテルの純度は、ガスクロマトグラフィーによる分析で 4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル 90.4%、1, 4-ブタンジオールモノグリシジルエーテル 0.4%、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル 1.0% であった。反応に用いた 1, 4-ブタンジオールからの一貫収率は 28% であった。

【0045】実施例-2

1 段階法による 1, 4-ブタンジオールモノグリシジルエーテルの合成

1, 4-ブタンジオール 45 g (0.5 mol) 及びエピクロロヒドリン 46.3 g (0.5 mol) をフラスコに仕込み、30℃ で水冷後、攪拌下に 48% NaOH 水溶液 41.6 g (NaOH 0.5 mol) を 1 時間かけて滴下した。

【0046】滴下終了後さらに 1 時間攪拌してからガスクロマトグラフィーで反応液を分析した。1, 4-ブタンジオールの反応率は 49% で、1, 4-ブタンジオールに対する反応率はモノエーテル体 33%、ジエーテル体 1% であった。未反応のエピクロロヒドリンもかなり残存していた。この反応液を実施例-1 の工程ハ

(1, 4-ブタンジオールモノグリシジルエーテルの分離) と同様に処理し、1, 4-ブタンジオールモノグリシジルエーテル (純度 95%) 15 g を得た。

【0047】実施例-3

1 段階法による 1, 4-ブタンジオールモノグリシジルエーテルの合成と、これを用いたアクリル酸メチルとのエステル交換反応

1, 4-ブタンジオール 90 g (1 mol)、エピクロロヒドリン 92.5 g (1 mol) 及びテトラヒドロフラン 200 g をフラスコに仕込み、5℃ に冷却後、攪拌しながら 48% NaOH 水溶液 83.2 g (NaOH 1 mol) を 1 時間かけて滴下した。反応液は高粘度のスラリーとなった。滴下終了後 30℃ に昇温して、1 時間、さらに攪拌したのち反応液を分析したところ、1, 4-ブタンジオールの転化はわずかで、1, 4-ブタンジオールモノグリシジルエーテルは 0.03 mol しか生成していなかった。これから、析出した固体は NaOH と推定した。この反応液をさらに昇温し、50 ~ 60℃ で 1 時間反応させたところ、1, 4-ブタンジオールの転化率は 58% に達した。1, 4-ブタンジオールに対する反応率はモノエーテル体 30% (43.6 g, 0.30 mmol)、ジエーテル体 1.2% (2.4 g, 0.012 mmol) であった。

【0048】この反応液に水 300 g を添加し、150 ml のジクロロメタンでエーテル体を水相から抽出する

操作を4回反復した(150ml×4回)。ここでは抽出したジクロロメタン相は水洗はしなかった。このジクロロメタン抽出液から常圧で溶媒を回収後、ウィットマー精留管を装着した蒸留装置で1, 4-ブタンジオールモノグリシジルエーテルを蒸留した。圧力3mmHgで、初留3.5gをカット後、塔頂温度104~111℃で本留分28.5gを得た。

【0049】得られたモノグリシジルエーテルの純度は、ガスクロマトグラフィーで分析した結果、1, 4-ブタンジオールモノグリシジルエーテル86.3%、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル0.6%、1, 4-ブタンジオール12.7%であった。1, 4-ブタンジオールが多いのは、ジクロロメタン抽出液を水洗しなかったことによると思われる。

【0050】1, 4-ブタンジオールモノグリシシルエーテル22.6g、アクリル酸メチル46.8g、フェノチアジン50mg、及びエステル交換触媒として炭酸ナトリウム1.6gを用い、実施例1と同様の装置で常圧で還流下にエステル交換反応を行った。還流温度は88℃でほとんど変化がなかった。還流開始から3.5時間して反応液の組成を分析したところ、1, 4-ブタンジオールモノグリシシルエーテルの転化率は10%であった。これから、炭酸ナトリウム触媒ではさらに高い温度で反応する必要があると判断した。

【0051】反応液から内温が105℃になるまでアクリル酸メチルを留去し、次いでアクリル酸エチル28.4gを加えて、塔頂から生成低級アルコールを抜き出しながら引続きエステル交換反応を行った。塔頂温度は60~80℃、反応温度は105~130℃で推移し、反応開始後1時間で反応を停止した。反応液を分析したところ、1, 4-ブタンジオールモノグリシシルエーテルの転化率は98%、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシシルエーテルの収率は、1, 4-ブタンジオールモノグリシシルエーテルに対して55%であった。高沸成分がかなり生成していた。これは反応温度がかなり高かったためと考えられる。

【0052】比較例-1

2段階法による4-ヒドロキシブチルアクリレートとエピクロロヒドリンとからの4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシシルエーテルの合成

4-ヒドロキシブチルアクリレート144g及び触媒と

して3フッ化ホウ素エーテル錯体0.7gをフラスコに仕込み、55℃に昇温した後、攪拌しながらエピクロロヒドリン92.5gを2時間かけて滴下した。滴下終了後、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、4-ヒドロキシブチルアクリレートの転化率は約70%で、ほとんどがクロロエーテル体に転化していた。

【0053】この反応液を水冷し、攪拌下、これに48%NaOH水溶液75gを、1時間かけて滴下した。滴下終了後、反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシシルエーテルは生成していたが、分解生成物や更にその反応物である1, 4-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールモノグリシシルエーテルなどが相当量生成していた。

【0054】この反応液にジクロロメタン500mlを加えて希釈したのち濾過し、濾液を50mlの水で水洗した。このジクロロメタンをガスクロマトグラフィーで分析したところ、生成物は4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシシルエーテル約50%、1, 4-ブタンジオールモノグリシシルエーテル約20%を含んでいた。

【0055】比較例-2

1段階法による4-ヒドロキシブチルアクリレートとエピクロロヒドリンとからの4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシシルエーテルの合成

4-ヒドロキシブチルアクリレート72g(0.5mol)及びエピクロロヒドリン46.3g(0.5mol)をフラスコに仕込み、攪拌下に水冷しながら48%NaOH水溶液41.7g(NaOHとして0.5mol)を反応温度が40℃を超えないように1時間かけて滴下した。反応液に白色の粘稠固体が析出し攪拌できなくなったため、テトラヒドロフラン100mlを途中で添加した。滴下終了後、反応液を分析したところ、4-ヒドロキシブチルアクリレートが加水分解されて生成した1, 4-ブタンジオールが大量に生成しており、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシシルエーテルの生成は痕跡量であった。

【0056】

【発明の効果】本発明によれば、グリシシル基を有するアクリレートを工業的に有利に製造することができる。